

RUBBER COMPOUND AND PRODUCTS THEREOF

Publication number: RU2214427 (C2) **Also published:**
Publication date: 2003-10-20 EP0915132 (
Inventor(s): VANEL ROBER [FR] EP0915132 (
Applicant(s): MICHELIN & CIE [FR]; EH KO [FR] US6211278 (
Classification:
- **international:** B60C1/00; B60C11/00; C08K3/04; C08K3/34; C08K3/36; C08K5/54; C08K5/5419; C08K5/544; C08K9/02; C08L7/00; C08L9/00; F16C11/04; F16C33/22; B60C1/00; B60C11/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K9/00; C08L7/00; C08L9/00; F16C11/04; F16C33/04; (IPC1-7): C08L9/00; B60C1/00; B60C11/00; C08K3/34; C08K3/36; C08K5/54 JP11302450
- **European:** C08K5/54; C08K5/5419; C08K5/544 more
Application number: RU19980120254 19981106
Priority number(s): FR19970014211 19971110

Abstract of RU 2214427 (C2)

FIELD: rubber industry. SUBSTANCE: rubber composition contains: (i) at least one diene elastomer with oxygen-containing groups; (ii) filler at least partially consisting of at least one silica-type substance selected from silica and substance other than silica, the two having superficial oxygen-containing silicon functions; (iii) at least one binding agent selected from aminoalkyl-alcoxy silanes, aminoaryl-alcoxy silanes, and aminocaralkyl-alcoxy silanes; and (iv) at least one containing substance selected from alkyl-alcoxy silanes, aryl-alcoxy silanes, and aralkyl-alcoxy silanes. Envisaged products are tires and pneumatic tire treads, and elastic connections connecting vehicle bottom. EFFECT: improved hysteresis properties. 19 cl, 11 tbl, 7 ex

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide



(19) RU (11) 2 214 427 (13) C2
(51) МПК⁷ C 08 L 9/00, C 08 K 3/34,
3/36, 5/54, B 60 C 1/00, 11/00

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98120254/04, 06.11.1998	(71) Заявитель: КОМПАНИИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН-МИШЛЕН Э КО. (FR)
(24) Дата начала действия патента: 06.11.1998	(72) Изобретатель: ВАНЕЛЬ Робер (FR)
(30) Приоритет: 10.11.1997 FR 97 14211	(73) Патентообладатель: КОМПАНИИ ЖЕНЕРАЛЬ ДЕЗ ЭТАБЛИССМАН МИШЛЕН-МИШЛЕН Э КО. (FR)
(43) Дата публикации заявки: 10.09.2000	(74) Патентный поваренный: Томская Елена Владимировна
(46) Дата публикации: 20.10.2003	
(56) Ссылки: ЕР 0447066 A1, 18.09.1991. ЕР 0501227 A1, 02.09.1992. ЕР 0434353 A2, 26.06.1991. SU 1355619 A1, 30.11.1987.	
(98) Адрес для переписки: 129010, Москва, ул. Большая Спасская, 25, стр.3, ООО "Юридическая фирма Городисский и Партнеры", пат.пос. Е.В.Томской	

(54) РЕЗИНОВАЯ КОМПОЗИЦИЯ И ИЗДЕЛИЯ НА ЕЕ ОСНОВЕ

(57) Изобретение относится к резиновой композиции и к изделиям на ее основе - покрышкам и протектору пневматических шин, эластичным соединениям, осуществляющим связь с днищем транспортных средств. Может быть использовано в тяжеловесных грузовых автомобилях, сельскохозяйственной технике и самолетах. Резиновая композиция содержит: а) по меньшей мере один диеновый алатомер с кислородсодержащими группами; б) наполнитель, состоящий по меньшей мере частично из по меньшей мере одного вещества типа двуокиси кремния, выбиравшего из группы, включающей

двуокиси кремния и вещества, не являющиеся двуокисями кремния, имеющие на поверхности кислородсодержащие функции кремния; в) по меньшей мере одно связующее вещество, выбираемое из группы, включающей аминовалилаплоксисиланы и аминосаралилаплоксисиланы и; г) по меньшей мере одно покрывающее вещество, выбираемое из группы, включающей алкилаплоксисиланы, арилаплоксисиланы и арилалкилаплоксисиланы. Резиновые композиции и изделия из них обладают улучшенными гистерезисными свойствами. 2 с. и 17 э.п. ф-лы, 11 табл.

R U
2 2 1 4 4 2 7
C 2

RU 2 2 1 4 4 2 7 C 2



(19) RU (11) 2 214 427 (13) C2
(51) Int. Cl. 7 C 08 L 9/00, C 08 K 3/34,
3/36, 5/54, B 60 C 1/00, 11/00

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 98120254/04, 06.11.1998

(24) Effective date for property rights: 06.11.1998

(30) Priority: 10.11.1997 FR 97 14211

(43) Application published: 10.09.2000

(46) Date of publication: 20.10.2003

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul. Bol'sheja Spasskaja, 25,
str.3, OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij
i Partnery", pat.pov. E.V.Tomskoj

(71) Applicant:
KOMPANI ZhENERAL' DEZ EHTABLISSMAN
MISHLEN-MISHLEN Eh KO. (FR)

(72) Inventor: VANEL' Rober (FR)

(73) Proprietor:
KOMPANI ZhENERAL' DEZ EHTABLISSMAN
MISHLEN-MISHLEN Eh KO. (FR)

(74) Representative:
Tomskaja Elena Vladimirovna

(54) RUBBER COMPOUND AND PRODUCTS THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: rubber industry. SUBSTANCE: rubber composition contains: (i) at least one diene elastomer with oxygen-containing groups; (ii) filler at least partially consisting of at least one silica-type substance selected from silica and substance other than silica, the two having superficial oxygen-containing silicon functions; (iii) at least one binding agent selected from aminoalkyl-

alcooxsilanes, aminoarylalcooxsilanes, and aminocaralkyl-alcooxsilanes; and (iv) at least one containing substance selected from alkyl-alcooxsilanes, aryl-alcooxsilanes, and aralkyl-alcooxsilanes. Envisaged products are tires and pneumatic tire treads, and elastic connections connecting vehicle bottom. EFFECT: improved hysteresis properties. 19 cl, 11 tbl, 7 ex

R U
2 2 1 4 4 2 7
C 2

RU 2 2 1 4 4 2 7 C 2

Настоящее изобретение относится к резиновым композициям, в частности к резиновым композициям, предназначенным для производства покрышек пневматических шин и эластичных соединений, осуществляющих связь с днищем транспортных средств, эти рассматриваемые композиции, в частности, используются в протекторах покрышек пневматических шин для тяжеловесных грузовых автомобилей, для автомобилей, предназначенных для гражданского строительства, сельскохозяйственной техники и самолетов.

Композиции, исполняемые для протектора покрышек пневматических шин, получают, в основном, путем добавления в один или несколько эластомеров укрепляющего наполнителя, такого как сажа. В случае покрышек пневматических шин, которые должны испытывать большие нагрузки или которые должны перемещаться с большой скоростью, выделяется повышенное количество тепла, воздействию которого подвергается данная покрышка. Это повышение температуры сопровождается увеличением сопротивления протектора и увеличением потребления топлива и может лежать в основе повреждений пневматических шин. Следовательно, желательно получить смеси, которые генерируют меньше тепла в сложных условиях перевозок и способствуют устранению преждевременного старения каркаса шины, на которой может быть восстановлен изношенный протектор. Получение таких слабогерезистенных смесей, тем не менее, не должно сопровождаться уменьшением прочности и механической тяги.

Специалистам известно, что заменяя частично или полностью сажу на двойиси кремния в композиции на основе натурального каучука, можно получить смеси менее гистерезисных, чем смеси, укрепленные сажей, и что использование связующего вещества между двойисью кремния и эластомером позволяет ограничить взаимодействие между частями двойиси кремния, которые являются источником гистерезисных потерь (т.е. гистерезиса), и улучшить крепость, в частности позволяет увеличить износостойкость, как описано в патенте EP-A-0501227.

В качестве связующих веществ двойиси кремния - эластомера вулканизируемые смеси, известных специалисту, можно назвать аллоксисиланов, вступающие в реакцию одним концом с двойисью кремния (силановая часть), а другим концом с двойными связями углерод-углерод динового эластомера, с помощью, например, полисульфидной или меркаптогруппы. Такие связующие вещества могут быть предварительно смешаны с двойисью кремния, а при необходимости привиты на двойись кремния или добавлены во время изготовления смеси, при этом связующее вещество соединяется *in situ* с двойисью кремния. Среди наиболее используемых связующих веществ этого типа можно назвать Si69, который представляет собой тетрасульфид бис-(3-триактосилипропил), продаваемый фирмой DEGUSSA (Ruber Chem technol, 1977, vol.50, с.447) или X50S, также продаваемый фирмой DEGUSSA, который

представляет собой смесь 50/50 в весовом соотношении Si69 и сажи N330.

Специалистам также известно, что силианы, имеющие аминоакиловую группу, равно как и силианы, имеющие метиленовые или виниловые группы, не являются связующими веществами, взаимодействующими с диновыми эластомерами (Wagner, Rubber Chem. and Technol., 1976, с.703-794), так как нет предполагаемой реакции между аминогруппой и двойными связями эластомера. Однако в некоторых патентах, относящихся к композициям на основе (i) диновых эластомеров, (ii) двойиси кремния и (iii) связующего вещества, наравне с серосодержащими, меркапто- или 15 полисульфидными группами, взаимодействующими с эластомерами, имеющими двойные связи, указываются и виниловые, амино- и эпоксигруппы, как, например, в патенте EP 0738613 A1 или US-A-5 225 011, в котором амино- или 20 эпоксилоксисилианы описываются как связующие вещества для композиций на основе натурального каучука, имеющих в качестве наполнителя купаж сажи и двойиси кремния, также как и меркаптоакисилан или полисульфид бис-аллоксисилан, такой как Si69, но очевидно, не используются в представленных примерах. На самом деле, специалистам известно, что виниловая, аминовая или эпокси группа не может вступать в реакцию с двойными связями 25 динового эластомера.

Тем не менее, если использовать аминоакилитриаллоксисилан, даже в очень маленькой пропорции, в композиции на основе преобладающего количества натурального каучука и наполнителя с преобладанием двойиси кремния, эта композиция не может быть использована, так как подавленная смесь (время задержки при вулканизации является почти нулевым) начинает структурировать при этапном перемешивании и формовании; использование этой очень твердой смеси из-за ее низкой экструдируемости стало почти невозможным на промышленном уровне.

С другой стороны, известно об использовании аллилакисиланов как, например, гексадецилитриактоси- и 45 триактосиланов, соответственно Si116 и Si236, продаваемых фирмой DEGUSSA, не имеющих групп, взаимодействующих с ненасыщенными эластомерами, но взаимодействующих через их аллоксигруппы с наполнителями типа двойиси кремния, то есть имеющих на поверхности группы Si-OH, которые позволяют уменьшить вязкость, улучшить применение и активизировать вулканизацию композиций, содержащих один или несколько полисульфидных силианов, таких как Si69 (Technical Information, DEGUSSA AG № 6000,1 de JUIN 1994). Следовательно, ассоциация алкилтриаллоксисилан-аминоалкилтриаллокси силиан не предусматривается специалистами для увеличения почти нулевого времени задержки вследствие использования аминоакилитриаллоксисилана.

Целью настоящего изобретения является получение резиновой композиции, укрепленной по меньшей мере частично, двойисью кремния, которую можно было бы использовать в промышленном масштабе без

особых сложностей и которая имела бы гистерезис меньший, чем у известных композиций, содержащих наиболее используемые связующие вещества, такие как Si69 и X50S, при этом обеспечивая, в случае применения в покрышке пневматической шины, а именно в протекторе:

- износостойкость и характеристики механической тяги такие же хорошие или даже лучше, чем у известных композиций, укрепленных двуокисью кремния или сажей,
- уменьшение гистерезиса и, следовательно, экономию горючего и
- более продолжительный срок службы каркаса, так как внутренняя температура пневматической шины во время хода автомобиля остается относительно низкой.

Фирма-изобретательница обнаружила, что эта цель может быть достигнута при использовании в резиновой композиции одновременно аминоалкилпаксилиана и алкилпаксилиана, не имеющего группы, способной вступать в реакцию с эластомером. Резиновая композиция согласно изобретению отличается тем, что содержит:

а) по меньшей мере один диеновый эластомер, имеющий кислородсодержащие группы,

б) наполнитель, состоящий по меньшей мере частично из по меньшей мере одного вещества типа двуокиси кремния, выбиравшего в группе, образованной двуокисью кремния и веществами, не являющимися двуокисью кремния, имеющими на поверхности кислородсодержащие функции кремния,

в) по меньшей мере одно связующее вещество, выбиравшее из группы, образованной аминоалкилпаксилианами, аминоалкилпаксилианами и аминоарилалкилпаксилианами, причем группы алкильная, арильная или арапильная, при необходимости, могут быть замещены функциональными группами;

г) по меньшей мере один покрывающее вещество, выбиравшее из группы, образованной алкилпаксилианами, арилпаксилианами и арапаксилианами, при этом алкильная, арильная и арапильная группы возможно могут быть замещены функциональными группами, за исключением амино- и серосодержащих групп.

Изобретение касается также изделий, которые содержат композицию согласно изобретению, причем эти изделиями являются, например, полубутираты, протекторы для пневматических шин или эластичные соединения для крепления с днищем автомобиля амортизаторов, рам или траперс, подвесные соединения или покрышки.

Кислородсодержащими группами эластомеры могут быть, в частности, карбонильные (альдегид, кетон), карбоксильные (кислота) или эпоксигруппы.

Эластомером с кислородсодержащими группами может быть синтетический диеновый эластомер, при этом кислородсодержащие группы вводятся в полимер во время его синтеза или путем дальнейшей обработки полимера для введения этих групп.

В качестве примера таких синтетических диеновых эластомеров с

кислородсодержащими группами можно назвать полизопрены, полубутиданы, сополимеры бутадиен-изопрен (BIR), сополимеры бутадиен-стирол (SBR) или терполимеры бутадиен-изопрен-стирол (SBSR), которые модифицируются:

- либо во время синтеза путем введения, в процессе эмульсирования, мономера, такого как алкилакрилат или алкилметакрилат, превращенный путем дальнейшего подисчленения в карбоксильную группу, или глицидилакрилат или глицидилметакрилат, который дает полимер с эпоксигруппами вдоль цепи,
- либо на конце цепи в конце синтеза в органическом растворе, например, с литийорганическим катализатором, путем использования соединения, такого как диметилформамид, который прививает алдегидную группу на конце цепи.

- либо на цели в конце синтеза путем дальнейшей обработки с помощью реактивов, таких, как азокарбоксилаты или замещенные азиды с кислотными или кетогруппами.

Диеновый эластомер с кислородсодержащими группами - это, преимущественно, натуральный каучук. Действительно, известно, что он имеет такие группы чаще всего в результате окисления, которое происходит во время термомеханических операций, осуществляемых в процессе получения эластомерных композиций.

Композиция может содержать один или несколько диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами, например она может содержать купаж натурального каучука и одного или нескольких синтетических диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами.

Композиция может содержать только один или несколько диеновых эластомеров с кислородсодержащими группами, или она может содержать кроме одного или нескольких эластомеров с кислородсодержащими группами один или несколько других диеновых эластомеров, лишенных кислородсодержащих групп, причем эти эластомеры, например гомополимер, полученный полимеризацией сопряженного диенового мономера, содержит от 4 до 12 атомов углерода, или сополимер, полученный сополимеризацией одного или нескольких диенов, сопряженных между собой или с одним или несколькими винилароматическими соединениями, содержит от 8 до 20 атомов углерода и при необходимости одно акрилонитриловое соединение.

В качестве сопряженных диенов подходящими являются 1,3-бутадиен, 2-метил-1,3-бутадиен, 2,3-ди(алкил C1-C5) 1,3-бутадиены, такие как, например, 2,3-диметил-1,3-бутадиен, 2,3-диэтил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-этил-1,3-бутадиен, 2-метил-3-изопропил-1,3-бутадиен, фенил-1,3-бутадиен, 1,3-пентадиен, 2,4-гексадиен и т.д.

В качестве винилароматических соединений подходящими являются стирол, орто, мета, пара-метилстирол, коммерческая смесь "винил-толуол", пара-тет-бутил стирол, метоксистиролы, хлорстиролы, винилмезитилены, дивинилбензол,

винилнафтил и т.д.

Сополимеры могут содержать, например, от 99 до 20 мас.% диеновых единиц и от 1 до 80 мас.% винилароматических единиц.

Полимеры, обладающие кислородсодержащими группами или не обладающие ими, могут иметь любую микроструктуру, которая зависит от используемых условий полимеризации, в частности от присутствия или отсутствия модификатора и/или деструктурирующего вещества и от используемого количества модификатора или деструктурирующего вещества. Полимеры могут быть в виде блок-полимеров, статических, последовательных, микропоследовательных полимеров и т.д. и они могут быть получены в виде дисперсии или раствора.

Предпочтительными синтетическими диеновыми эластомерами, не имеющими кислородсодержащих групп, могут быть полигуттаны и, в частности, те, содержащие 1,2-связи в которых составляет от 4 до 60%, и те, которые имеют более 90% 1,4-цис связей. Полизопрены, сополимеры бутадиен-стирол и, в частности, те, содержащие стирола в которых равно от 5 до 50 мас.%, более предпочтительно, от 20 до 40 мас.%, содержание 1,2-связей бутадиеновой части равно от 4 до 65%, содержание 1,4-транс связей равно от 30 до 80%; те, общее содержание ароматических соединений в которых равно от 5 до 50%, а температура стеклования (T_g) равна от 0 до -80°C, и, в частности, те, содержащие стирола в которых равно от 25 до 30 мас.%, содержания виниловых связей бутадиеновой части равно от 55 до 65%, содержание 1,4-транс связей равно от 20 до 25%, а температура стеклования равна от -20 до -30°C.

В случае сополимеров бутадиен-стирол-изопрен поддающимся являются те, содержащие стирола в которых равно от 5 до 50%, преимущественно, от 10 до 40%, содержание изопрена от 15 до 60 мас.%, преимущественно, от 20 до 50 мас.%, содержание бутадиена от 5 до 50%, преимущественно от 20 до 40 мас.%, содержание 1,2-связей бутадиеновой части от 4 до 85%, содержание 1,4-транс связей бутадиеновой части от 6 до 80%, содержание 1,2-связей плос - 3,4 изопреновой части от 5 до 70% и содержание 1,4-транс связей изопреновой части от 10 до 50%.

Полимеры, не имеющие кислородсодержащих функциональных групп, могут быть спаренными и/или звездообразно разветвленными или иметь функциональные соединения со связующим веществом и/или веществом, способствующим звездообразному разветвлению или функциональному соединению.

Преимущественно, эластомерная часть композиции согласно изобретению содержит по меньшей мере 50 мас.% эластомера или эластомеров с кислородсодержащими группами, то есть взвесное соотношение эластомера или эластомеров с кислородсодержащими группами и эластомера или эластомеров без кислородсодержащих групп, больше, чем 1. Преимущественно, эластомерная часть композиций согласно изобретению содержит по меньшей мере 50 мас.% натурального

каучука.

В композиции согласно изобретению наполнителем типа двуокиси кремния может быть вещество, не являющееся двуокисью кремния, но имеющее на поверхности кислородсодержащие соединения кремния, например, сажа CSDP (Ультродиоксидный двухфазовый наполнитель), имеющая на поверхности ультродиоксидную фазу и фазу, состоящую из областей с тонкоизмельченной двуокисью кремния. Например, такое вещество описано в докладе 24 (Meeting ACS, Rubber Division, Anaheim, California, 6-9 мая 1997).

Веществами, отличными от двуокиси кремния, имеющими на поверхности кислородсодержащие соединения кремния, могут быть натуральные алюмосиликаты, такие как силикат или синтетические алюмосиликаты, осажденные из раствора, содержащего алюмосиликат или смесь алюмината и силиката.

Наполнителем типа двуокиси кремния преимущественно является двуокись кремния, и, предпочтительно, осажденная двуокись кремния. В качестве осажденной двуокиси кремния можно назвать, с одной стороны, представленные в продаже двуокиси кремния, с удельной поверхностью "BET" от 100 до 300 m^2/g , преимущественно от 120 до 250 m^2/g . С другой стороны, в качестве неограниченных примеров двуокиси кремния можно назвать двуокиси кремния фирм DEGUSSA Ультрасил VN3, фирмы Рон Гулленк Цеосил 175MP или фирмы Akzo KS404, отличающиеся высокой степенью диспергируемости.

Благоприятный эффект будет максимальным в композиции согласно изобретению с двуокисью кремния, обладающей высокой степенью диспергируемости, то есть с любой двуокисью кремния, имеющей значительную способность к дезалогомерации и диспергированию в полимерной матрице, что можно наблюдать с помощью электронных или оптических микроскопов на тонких срезах. Степень диспергируемости двуокиси кремния можно также оценить с помощью ультразвукового теста на способность к дезагрегации, с последующим измерением, путем дифракции света на гранулометре, размера частиц двуокиси кремния, чтобы определить их средний диаметр (D50) и коэффициент дезагрегации (Fd) после дезалогомерации, как описано в заявке на патент EP-A-0520860 или в статье, вышедшей в журнале Rubber World, июнь 1994, с. 20-24, под названием "Dispersibility measurements of prec. silicas".

В качестве неограниченных примеров предпочтительных двуокисей кремния с высокой степенью диспергируемости можно назвать двуокиси кремния, имеющие удельную поверхность "BET" от 120 до 250 m^2/g , удельную поверхность "СТАВ" от 120 до 240 m^2/g и, в частности, двуокиси кремния, описанные в европейских заявках на патент EP-A-0157703 и EP-A-0520862 или двуокись кремния Перкасион KS430 компании Akzo, двуокись кремния Hi-SIL 2000 компании PPG, двуокись кремния Цеосил 1165 MP компании Рон-Гулленк, двуокись кремния BV3370GR компании Degussa, двуокись кремния Цеопол 8741 и 8745 компании Huber.

R U 2 2 1 4 4 2 7 C 2

Удельная поверхность "СТАВ" определена по методу NFT 45007 от ноября 1987. Удельная поверхность BET определена по методу BRUNAUER, EMMET, TELLER, описанному в "The Journal of the American Chemical Society", т. 60, с.309, февраль 1938, соответствующему норме NFT 45007 от ноября 1987 года.

Наполнитель может содержать одно или несколько веществ типа двуокиси кремния, например смесь разных саж CSDP или смесь одной или нескольких двуокисей кремния с одной или несколькими сажами CSDP или одним или несколькими алюмосиликатами, но, предпочтительно, наполнитель типа двуокиси кремния состоит из одной или нескольких двуокисей кремния.

Наполнитель может, кроме того, содержать вещества, которые не являются веществами типа двуокиси кремния, как, например, сажа или белые наполнители, такие как мел, каолин, гидроокис алюминия.

Для использования в композициях согласно изобретению подходит все сажи, имеющиеся в продаже или традиционно используемые в шинах и, в частности, в протекторах шин, а также сажи, модифицированные на поверхности путем прививки органических радикалов. Количество присутствующей сажи может меняться в широких пределах, при этом понятно, что чем выше будет процентное содержание вещества типа двуокиси кремния, тем более значительным будет улучшение свойств композиции. Если используют сажу, то ее количество должно быть таково, чтобы массовое отношение вещества типа двуокиси кремния к саже было больше 1 либо равно 1 и, предпочтительно, больше 2 либо равно 2.

Предпочтительно, вещества или вещества типа двуокиси кремния составляют от 50% до 100% общей массы наполнителя.

Например, наполнитель имеет от 50 до 100 мас.% соединенной двуокиси кремния, удельная поверхность "BET" которой составляет от 100 до 300 м²/г, предпочтительно от 120 до 250 м²/г, и от 50 до 0 мас.% сажи, удельная поверхность "BET" которой равна от 25 до 160 м²/г.

Предпочтительно, наполнитель составляет от 30 до 70 мас.% по отношению к массе эластомера или совокупности эластомеров.

В связующем веществе в) по изобретению алифатическая, арильная или аракильная группы могут быть, в случае необходимости, замещены функциональными группами, например галогенами, аминогруппами, алкосильными, эфирными группами.

Предимущественно, связующее вещество в) по изобретению соответствует формуле:



в которой n = 0, 1 или 2,

R¹ - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода,

OR² - алкосигруппа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно, от 1 до 5 атомов углерода, причем R² - углеводородная группа, группы OR², если их несколько, могут быть идентичными или разными,

R³ - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20, преимущественно от 1 до 5 атомов углерода, причем группы R³, если их две,

могут быть идентичными или разными.

В качестве примеров таких соединений можно назвать 3-аминопропилтриокси (или триметокси) силаны,

2-аминотриметокси(или

триметокси) силаны,

3-аминопропилдиокси(или

диметокси) этилсиланы,

3-аминопропилмонотокси(или монометокси) диэтил или диарисиланы.

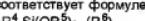
Композиция может иметь одно или несколько из этих связующих веществ.

Предимущественно, в композиции согласно изобретению соотношение между массой связующего вещества в) или совокупности связующих веществ в) и массой вещества типа двуокиси кремния или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20, и, предпочтительно, от 0,02 до 0,10.

В покрывающем веществе г) по изобретению алифатическая, арильная или

аракильная группы могут быть, при необходимости, замещены функциональными группами, за исключением аминогрупп или серосодержащих групп, например галогенами, алкосильными или эфирными группами.

Предпочтительно, покрывающее вещество г) соответствует формуле:



в которой n = 0, 1 или 2

R⁴ - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20, преимущественно от 10 до 20, атомов углерода,

OR⁵ - алкоси группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем R⁵ - углеводородная группа, группы OR⁵, если их несколько, могут быть идентичными или разными,

R⁶ - углеводородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем группы R⁶, если их две, могут быть идентичными или разными.

Примером покрывающего вещества г) могут быть пента(или гекса или окта)децилтриокси(или триметокси) силаны, пента(или гекса или окта)децилдиокси(или диметокси)метил или этилсиланы, пента(или гекса или окта)декил монотокси(или монометокси)метил или этилсиланы.

Предимущественно, в композиции согласно изобретению соотношение между массой покрывающего вещества г) или совокупности покрывающих веществ г) и массой вещества типа двуокиси кремния или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20, и, предпочтительно, от 0,02 до 0,10.

Композиция согласно изобретению может структурировать под воздействием серы, пероксидов, бисмалеинимидов с серой или без нее, под воздействием других структурирующих веществ, или она может быть либо структурирующей системы, если содержит термопластичные эластомеры.

Композиция согласно изобретению может также содержать другие компоненты и добавки, обычно используемые в резиновых смесях, например пластификаторы, пигменты, антиоксиданты, структурирующие ускорители, масла для наполнения, связующие вещества, не являющиеся аминоалкилалкосиланами, покрывающие вещества, не являющиеся алкилалкосиланами. Предпочтительно, если в композиции имеются связующие

R U 2 2 1 4 4 2 7 C 2

вещества, не являющиеся аминоалкилаксисилинами, и/или покрывающие вещества, не являющиеся алкилаксисилинами, масса этих веществ меньше массы аминоалкилаксисилинанов или алкилаксисилианов соответственно.

Композиции согласно изобретению может быть получена известными способами термомеханической обработки компонентов в один или несколько этапов. Например, ее можно получить путем одностадийной термомеханической обработки в закрытом смесителе, которая длится 6-10 минут со средней скоростью лопастей смесителя 50 оборотов в минуту, до тех пор, пока температура не опустится до 170 °C, или путем обработки в два этапа в закрытом смесителе, который для этого соответственно 4-6 минут и 3-5 минут до максимального падения температуры до 170 °C, за которыми следует этап окончательной обработки, осуществляемый при 80 °C, на котором вводятся сера и усокритель, в случае композиции, вулканизируемый серой.

Композицию согласно изобретению можно использовать, например, для производства протекторов для пневматических шин, состоящих из поверхностного слоя, контактирующего с землей, и подслоя, расположенного между поверхностным слоем и металлом. Композиция поверхностного слоя, который должен быть резистентным воздействиям дорожного покрытия, в частности износу, имеет более высокий процент наполнителя, чем композиция подслоя, которая должна быть менее гистерезисной и для которой специально адаптирована ассоциация двуокиси кремния и слабо укрепляющей сажи серий 500, 600 или 700, например сажи N683 или N765.

Изобретение иллюстрируется примерами, которые представлены ниже и которые не ограничивают объем изобретения.

Во всех примерах, если нет особого обозначения, композиции даются в массовых частях.

В этих примерах, которые могут соответствовать или не соответствовать изобретению, свойства композиций измеряют следующим образом:

Пластичность по Муни

Пластичность по Муни ML (1+4) измеряется при 100 °C согласно норме ASTM D-1645.

Реометрия

Реометрические измерения осуществляются путем измерения пар на реометре Мансон, модель 100S, и они следуют за процессом вулканизации, определяя время. То в минутах, которое соответствует задержке вулканизации, и время 99 в минутах, которое соответствует 99% измеренной максимальной пары.

Твердость по Шору

Твердость по Шору A измеряется при 23 °C согласно норме ASTM 2240-91.

Коэффициент удлинения

Коэффициенты удлинения измеряют при 100 °C (МА100) и при 300 °C (МА300) согласно ИСО37-1977.

Соотношение МА300/МА100 - показатель взаимодействия эластомер-наполнитель и показатель усиления действительен, когда это соотношение увеличивается, истирание уменьшается и резистентность

увеличивается.

Показатели измельчения по Скотту

Эти показатели измеряются при 23 °C. Определяют прочность на разрыв (FR) в МПа и удлинение при разрыве (AR) в %.

Гистерезисные потери (RH)

Гистерезисные потери (RH) или гистерезис измеряются методом по отсчету при 23 °C и при 80 °C согласно норме ИСО R17667 и выражаются в %.

Измерения флексометром

Повышение температуры T1-T2 в °C определяется флексометром согласно норме ASTM D623. Оно характеризует нагревание вещества при механической нагрузке.

Динамические свойства при 23 °C

Определяют модуль эластичности E' в МПа, который характеризует жесткость, а также тангенс дельта (tg δe), который является максимальным тангенсом угла потерь и который характеризует гистерезис. Эти измерения осуществляются согласно норме ASTM-D2231-71.

Аbrasивный износ

Аbrasивный износ измеряется относительной потерей объема согласно норме DIN 53-516.

Пример 1

Цель этого примера - сравнить композиции натурального каучука с наполнителем из двуокиси кремния Ультрасил VN3 фирмы Degussa. Эти композиции представлены в табл. 1. В них применяют, в случае пробы 1, смесь аминопропилтриэтиоксисилана A1100 и гексадекилтриметоксисилана Si116, в случае пробы 2, только A1100, в случае пробы 3 - только Si116 и в случае пробы 4 - классическое связующее вещество Si69.

Проба 1 соответствует изобретению, пробы 2-3 являются сравнительными, не соответствующими изобретению, причем пробы 4 является типичной для известной композиции, служащей ссылкой. Все эти соединения вулканизируются серой.

Компоненты имеют следующие характеристики:

- Натуральный пластифицированный каучук по Муни ML-1+4 при 100 °C равен 60.

- Дающийся кремний Ультрасил VN3 фирмы Degussa с удельной поверхностью СТАВ 164 м

2/г, средним диаметром частицы после дезагрегации D50=8 мкм и коэффициентом дезагрегации Fd=3 мл.

- Силен Si69 жидкий фирмы Degussa.

- Аминопропилтриэтиоксисилан A1100

фирмы Юнион Карабид.

- Гексадекилтриметоксисилан Si116

фирмы Degussa.

- Антиоксидант: N-(1,3-диметилбутил)

N'-фенил-п-фенилен диамин.

- Парaffин: смесь крупнокристаллических

и микрокристаллических восков.

- Сульфениамид:

Н-циклогексил-2-бензоизопульфениамид.

Композиции для проб 1-4 получены путем использования всех ингредиентов, кроме серы и усокрителя, с помощью термомеханической обработки в 1 этап в закрытом смесителе, который длится примерно 7 минут, со средней скоростью лопастей 50 оборотов в минуту до тех пор, пока температура не упадет до 170 °C, за которым следует этап окончательной обработки, выполненный при 80 °C, во время

которого вводят серу и ускоритель.

В каждой пробе силианы используются с одним и тем же процентным содержанием триалкооксиминовых групп так, чтобы сравнить смеси, имеющие одинаковое перекрытие наполнителя из двуокиси кремния. Процентное содержание серы и сульфениамида регулируется таким образом, чтобы получить смеси с близкими показателями жесткости по Шору, чтобы облегчить сравнения гистерезисных свойств смесей.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C за время T99 в минутах, которое представлено в табл. 2.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в вулканизированном состоянии, так и в невулканизированном состоянии. Результаты представлены в табл. 2.

Установлено, что композиция для пробы 2, в которой используется только силиан Al100, имеет очень высокую неизмеримую величину Мун и очень маленькое время задержки вулканизации (То 1 минута). Такая композиция дает слишком жесткие и слишком обожженные смеси, непригодные для применения на промышленных предприятиях.

Соединение пробы 3, в котором используется только Si116, имеет небольшой коэффициент удлинения при 300% и, как следствие этого, взаимодействие эластомера и наполнителя, отличается очень маленьким соотношением МА300/МА100 и недостаточным усиливанием, как это показывают результаты измерения абразивного износа.

Сравнение проб 1 и 4 дает следующие результаты:

- время задержки является практически одинаковым (To 8 минут против 9 минут), что говорит о похожей надежности в испытованиях;

- уровень гистерезиса пробы 1 (РН при 23 и 60 °C, нагревание на флексометре и tg δ в динамических характеристиках) намного ниже, чем пробы 4 при эквивалентной жесткости по Шору;

- укрепляющие свойства, представленные отношением МА300/МА100 и показателями измельчения по Скотту, являются лучшими для пробы 1;

- характеристики абразивного износа являются эквивалентными.

Совокупность этих результатов позволяет предумышливать с композицией пробы 1 согласно изобретению (по сравнению с классической композицией пробы 4, включающей связующее вещество Si69) изготовление прототипов для покрышек пневматических шин с низкими показателями сопротивления движению и нагрева, и, как следствие этого, с экономией горючего и увеличением срока службы покрышки без ущерба для резистентных характеристик.

Пример 2

В примере 2 были взяты четыре композиции из примера 1, включая способы их получения, причем двуокись кремния Ультрасил VN3 была заменена на двуокись кремния Цеосил 1165 МР, имеющую улучшенную диспергируемость. После дезагрегации с помощью ультразвуков эта двуокись кремния с удельной поверхностью СТАВ 160 м²/г имеет средний диаметр частиц

D50, равный 5 мкм, и коэффициент дезагрегации Fd, равный 8 мл.

Проба 5 соответствует изобретению, пробы с 6 по 8 являются контрольными пробами; причем пробы 8 служит эталоном по тем же причинам, что пробы 4 в примере 1.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 3.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 3.

Пример 2 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1, сравнивая пробу 5, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 6-8.

Пример 3

В примере 3 были воспроизведены 4 композиции из примера 2 с двуокисью кремния Цеосил 1165МР, а также способы их получения, причем натуральный каучук был заменен на купаж натурального каучука и 1,4-цикlopолибутадиена с массовым отношением натурального каучука к полибутадиену, равным 70/30.

Проба 9 соответствует изобретению, пробы с 10 по 12 являются контрольными пробами, причем пробы 12 служит эталоном по тем же причинам, что в примере 1.

1,4-цикlopолибутадиен, полученный в растворе с катализатором на основе титана, имеет следующие характеристики:

- процентное содержание 1,4-цик: 92%,
- пластичность по Мун: 45

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 4.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 4.

Пример 3 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1, сравнивая пробу 9, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 10-12.

Пример 4

В примере 4 были воспроизведены 4 композиции из примера 2 с двуокисью кремния Цеосил 1165МР, а также способы их получения, причем двуокись кремния Цеосил 1165МР была заменена на купаж двуокиси кремния Цеосил 1165МР и силик N234 с отношением двуокиси кремния к саже, равным 35/15.

Процентные содержания силиана были подобраны в соответствии с новым процентным содержанием двуокиси кремния. Композиции представлены в табл. 5.

Проба 13

соответствует изобретению, пробы с 14 по 16 являются сравнительными пробами, причем пробы 16 служат эталоном по тем же причинам, что в примере 1.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени T99 в минутах, которое дается в табл. 6.

Свойства этих четырех композиций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 6.

Пример 4

позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1,

сравнивая пробу 13, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 14-16.

Пример 5

В примере 5 были воспроизведены 4 соединения из примера 4 с купажом двуокиси кремния Цеосил 1165МР и сажи N234, а также способы их получения, причем натуральный каучук был заменен на купаж натуральный каучук - 1,4-цикlopентадиен с массовым отношением натурального каучука к 1,4-цикlopентадиену, равным 70/30.

Характеристики 1,4-цикlopентадиена, полученного в растворе с катализатором на основе титана, даны в примере 3.

Соединения представлены в табл. 7.

Проба 17 соответствует изобретению, пробы с 18 по 20 являются сравнительными пробами, причем проба 20 служит эталоном по тем же причинам, что в примере 1.

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени Т99 в минутах, которое дано в табл. 8.

Свойства этих четырех комбинаций сравнивают между собой как в невулканизированном состоянии, так и в вулканизированном. Результаты представлены в табл. 8.

Пример 5 позволяет сделать выводы, аналогичные выводам для примера 1, сравнивая пробу 17, соответствующую изобретению, с контрольными пробами 18-20.

Пример 6

В этом примере сравнивают различные композиции, содержащие только натуральный каучук или в купаже с другим диеновым каучуком, а также только двуокись кремния или в купаже с сажей.

Эти соединения даны в табл. 9.

Двуокись кремния Н-Sil 2000, которая является единственным новым ингредиентом, имеет следующие характеристики:

- удельная поверхность СТАВ: 214 м²/г,
- после дезагрегации ультразвуками средний диаметр частицы D50=9 мкрон и коэффициент дезагрегации Fd=2 мл.

Композиции проб с 21 по 28 применяются путем одностадийной обработки, как в примере 1.

Композиции 21, 23, 25, 27 соответствуют изобретению, композиции 22, 24, 26 и 28 являются композициями контрольных проб со связующим веществом Si69.

В каждой пробе сажи используются с одинаким и тем же общим процентным содержанием триалюксислановых групп по отношению к единице поверхности используемой двуокиси кремния и в соотношении число триалюксислановых групп на единицу поверхности двуокиси кремния является идентичным числу примера 1. Процентное содержание серы и ускорителя подбирается таким образом, чтобы получить смеси, имеющие близкие показатели жесткости по Шору (чтобы упростить сравнение гистерезисных свойств).

Вулканизацию осуществляют при 150 °C в течение времени Т99 в минутах, которое представлено в табл. 10.

Сравнивают между собой свойства композиций в парах проб 21 и 22, 23 и 24, 25 и 26, и, наонек, 27 и 28 как в невулканизированном, так и в вулканизированном состоянии. Результаты представлены в табл. 10.

Установлено, что изменения свойств

композиций со смесью A1100-Si116, соответствующих изобретению, по отношению к контрольным образцам с Si69, сравнив с изменениями, которые наблюдались ранее в случае двуокиси кремния с более низким показателем удельной поверхности СТАВ.

Сочетание аминопропилтриалюксислан с алкилпропилкоксилином и двуокиси кремния, имеющей удельную поверхность СТАВ, равную примерно 200 м²/г, позволяет получить композиции, надежность в использовании которых сравнивается с контрольным образцом, использующим классическое связующее вещество Si69, со значительно низким уровнем гистерезиса, что позволяет изготавливать протекторы для пневматических шин, с которыми экономится горючее и которые меньше нагреваются, что благоприятно для продления срока службы пневматической шины.

Композиция по изобретению позволяет получить следующие преимущества по сравнению с известными композициями на основе каучука и двуокиси кремния, использующими наиболее эффективные связующие вещества из ряда сажа:

- наименьшую гистерезисную потерю, что выражается в низких показателях сопротивления движению и низких показателях нагрева, в частности, в протекторе покрышек пневматических шин;
- наилучшие укрепляющие свойства.

Эти преимущества достигаются без ущерба для условий использования или для характеристик абразивного износа.

Пример 7

В этом примере различные композиции согласно изобретению, содержащие натуральный каучук, а также одну двуокись кремния или двуокись кремния в купаже с мелкозернистой сажей, сравнивают с контрольными композициями, обычно используемыми для эластичных соединений, применяемыми для крепления с днищем автомобиля.

Композиции проб согласно изобретению описаны ранее под номерами проб 5, 21 и 25. Контрольные композиции описаны в пробах 29, 30 и 31 и содержат крупнозернистые усилывающие наполнители. Все эти композиции указаны в табл. 11.

Результаты показывают, что композиции согласно изобретению, которые включают мелкозернистые усилывающие наполнители, имеют, кроме улучшенных гистерезисных свойств, более высокий уровень усиления, чем композиции контрольных проб; этот уровень выражен в более высоких показателях изменения по Скотту.

Разумеется, изобретение не ограничивается вышеописанными примерами выполнения. Исходя из этих примеров, можно рассматривать другие способы выполнения.

Формула изобретения:

1. Резиновая композиция, заключающаяся в том, что она содержит а) по меньшей мере один диеновый эластомер с кислородсодержащими группами; б) наполнитель, состоящий, по меньшей мере, частично из, по меньшей мере, одного вещества, называемого типа двуокиси кремния, выбираемого из группы, включающей двуокись кремния и вещества, не являющиеся двуокисями кремния, имеющие на поверхности

кислорододержащие функции кремния, в) по меньшей мере, одно связующее вещество, выбираемое из группы, включающей аминоарилалкооксилины и аминоарилалкооксилины, причем алкильная, арильная или арапильная группы могут быть, в случае необходимости, замещены функциональными группами; г) по меньшей мере, одно покрывающее вещество, выбираемое из группы, включающей алкилалкооксилины, арилалкооксилины и арапильалкооксилины, причем алкильная, арильная или арапильная группы могут быть, в случае необходимости, быть замещены функциональными группами, за исключением аминогрупп и серосодержащих групп.

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что диеновый эластомер с кислорододержащими группами - это синтетический эластомер, содержащий кислорододержащие группы, вводимые в полимер во время его синтеза или путем дальнейшей обработки полимера, осуществляемой с целью введения этих кислорододержащих групп.

3. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что диеновым эластомером с кислорододержащими группами является натуральный каучук.

4. Композиция по п.3, отличающаяся тем, что натуральный каучук представляет от 50 до 100 мас% эластомера(ов) с кислорододержащими группами.

5. Композиция по одному из пп.1-3, отличающаяся тем, что она содержит также один или несколько диеновых эластомеров, не содержащих кислорододержащих групп.

6. Композиция по п.5, отличающаяся тем, что массовое соотношение диенового эластомера или диеновых эластомеров с кислорододержащими группами и диенового эластомера или диеновых эластомеров, не содержащих кислорододержащих групп, превышает 1.

7. Композиция по одному из пп.1-6, отличающаяся тем, что веществом типа двуокиси кремния является сажа CSDP (углеродокремнеземистый двухфазовый наполнитель), имеющая на поверхности углерододержащую фазу и фазу, состоящую из частиц, где находится тонко измененная двуокись кремния, и/или алюмосиликат.

8. Композиция по одному из пп.1-7, отличающаяся тем, что веществом типа двуокиси кремния является озажденная двуокись кремния.

9. Композиция по одному из пп.1-8, отличающаяся тем, что вещество или вещества типа двуокиси кремния представляются от 50 до 100% общей массы наполнителя.

10. Композиция по п.9, отличающаяся тем, что наполнитель состоит из от 50 до 100 мас% озажденной двуокиси кремния, удельная поверхность ВЕТ которой равна от 100 до 300 м²/г, предпочтительно от 120 до 250 м²/г, и от 50 до 0 мас% из сажи.

11. Композиция по одному из пп.1-10, отличающаяся тем, что наполнитель представляет от 30 до 70 мас% по отношению к массе эластомера или совокупности эластомеров.

12. Композиция по одному из пп.1-11, отличающаяся тем, что связующее вещество в) соответствует формуле $\text{NH}_2\text{R}^1\text{Si}(\text{OR}^2)_{2-n}(\text{R}^3)_n$, где $n = 0, 1$ или 2 ;

13. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что покрывающее вещество г) соответствует формуле $\text{R}^4\text{Si}(\text{OR}^5)_{3-n}(\text{R}^6)_n$, где $n = 0, 1$ или 2 ;

14. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что углеродородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода; OR^2 - алкооксигруппа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, причем R^2 - углеродородная группа, группы OR^2 , если их две, могут быть идентичными или разными;

15. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что углеродородная группа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, причем группы R^3 , если их две, могут быть идентичными или разными;

16. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что углеродородная группа, содержащая от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 5 атомов углерода, причем группы R^4 , если их две, могут быть идентичными или разными;

17. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что углеродородная группа, содержащая от 1 до 20, преимущественно от 10 до 20, атомов углерода;

18. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что углеродородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем R^5 - углеродородная группа, группы OR^5 , если их несколько, могут быть идентичными или разными;

19. Композиция по одному из пп.1-12, отличающаяся тем, что углеродородная группа, содержащая от 1 до 20 атомов углерода, причем группы R^6 , если их две, могут быть идентичными или разными;

20. Композиция по одному из пп.1-13, отличающаяся тем, что соотношение между массой связующего вещества в), или совокупности связующих веществ в), и массой вещества типа двуокиси кремния, или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20, предпочтительно от 0,02 до 0,10.

21. Композиция по одному из пп.1-14, отличающаяся тем, что соотношение между массой покрывающего вещества г), или совокупности покрывающих веществ г), и массой вещества типа двуокиси кремния, или совокупности веществ типа двуокиси кремния равно от 0,01 до 0,20, преимущественно от 0,02 до 0,10.

22. Изделие, заключающееся в том, что оно содержит, по меньшей мере, одну композицию по одному из пп.1-15.

23. Изделие по п.15, отличающееся тем, что этим изделием является протектор.

24. Изделие по п.15, отличающееся тем, что этим изделием является покрышка пневматической шины.

25. Изделие по п. 15, отличающееся тем, что этим изделием является эластичное соединение для крепления с днищем автомобиля.

ТАБЛИЦА 1

Композиция	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Натуральный каучук	100	100	100	100
Двуокись кремния Ультрасил VN3	50	50	50	50
Si69	-	-	-	5
A1100	2,05	4,1	-	-
Si116	3,2	-	6,4	-
Окись цинка	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1
Сера	2	2	2,4	1,1
Сульфенамид	2,66	3,00	3,20	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 2

Композиция	Проба 1	Проба 2	Проба 3	Проба 4
Силаны +Sil16	A1100 +Sil16	A1100	Sil16	Si169
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	77	жесткий	44	53
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки Т ₀ (мин)	8	1	19	9
T ₉₉ , минуты	14	5	32	39
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	57,3	63,2	58,8	58,9
MA100	1,45	1,73	1,58	1,41
MA300	1,52	2,07	1,20	1,26
MA300/MA100	1,05	1.19	0,75	0,89
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	30	31	25	26
23°C AR %	645	594	618	624
РН при 23°C	15,4	19,6	15,9	25,4
РН при 60°C	12,1	16,5	13,2	19,5
Флексометр T ₂ -T ₁ (°C)	11	20	14	21
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	2,28	3,56	2,31	3,57
tg del	0,074	0,097	0,071	0,123
Аbrasивный износ ДИН	99	92	129	100

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 3

Композиция	Проба 5	Проба 6	Проба 7	Проба 8
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	70	жесткий	39	48
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки T_0 (мин)	9	1	12	9
T_{99} , минуты	17	4	25	35
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	57,6	61,6	59,6	60,7
MA100	1,49	1,62	1,49	1,49
MA300	1,52	2,13	1,13	1,46
MA300/MA100	1,02	1,31	0,76	0,98
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	30	30	26	28
23°C AR %	623	578	615	638
pH при 23°C	14,7	18,0	17,9	25,4
pH при 60°C	12,1	14,9	14,3	18,7
Флексометр T_2-T_1 (°C)	10	15	14	19
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	2,31	3,99	2,45	4,05
$tg \delta$ del	0,075	0,100	0,084	0,139
Абразивный износ DIN	105	96	122	100

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАВЛИЦА 4

Композиция	Проба 9	Проба 10	Проба 11	Проба 12
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	69	128	40	50
<u>Реометр 150 °С</u>				
Время задержки T_0 (мин)	11	2	18	11
T_{99} , минуты	20	6	32	47
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору A	57,8	62,9	59,0	62,3
MA100	1,41	1,70	1,48	1,58
MA300	1,24	1,82	1,06	1,39
MA300/MA100	0,88	1,07	0,72	0,88
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	22	25	13	25
23°C AR %	601	611	493	685
pH при 23°C	18,9	19,8	20,6	30,6
pH при 60°C	14,5	16,4	15,6	22,4
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	3,02	5,27	2,84	4,99
$tg \delta_{el}$	0,094	0,112	0,090	0,153

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 5

Композиция	Проба 13	Проба 14	Проба 15	Проба 16
Натуральный каучук	100	100	100	100
Двуокись кремния				
Цеосил 1165МР	35	35	35	35
Сажа N234	15	15	15	15
Si69	-	-	-	3,5
Al1100	1,43	2,87	-	-
Si116	2,24	-	4,48	-
Окись цинка	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1
Сера	2	2	2,4	1,1
Сульфенамид	2,66	2,80	3,20	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 6

Композиция	Проба 13	Проба 14	Проба 15	Проба 16
Силаны	A1100 +Si116	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	60	82	40	48
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки Т ₀ (мин)	7	3	7	7
T ₉₉ , минуты	15	7	15	26
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	62	63	66	61
МА100	2,05	2,23	2,28	1,61
МА300	2,28	2,82	2,22	1,70
МА300/МА100	1,11	1,26	0,97	1,05
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	29	31	26	29
23°C AR %	552	530	500	625
РН при 23°C	15,9	15,7	18,7	27,3
РН при 60°C	12,1	12,3	13,8	18,6
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	2,78	3,40	3,18	3,64
tg del	0,086	0,092	0,085	0,143
Абразивный износ ДИН	110	105	135	100

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 7

Композиция	Проба 17	Проба 18	Проба 19	Проба 20
Натуральный каучук	70	70	70	70
1,4-цикlopентадиен	30	30	30	30
Диоксид кремния				
Цеосил 1165МР	35	35	35	35
Сажа N234	15	15	15	15
Si69	-	-	-	3,5
Al100	1,43	2,87	-	-
Si116	2,24	-	4,48	-
Окись цинка	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1
Сера	2	2	2,4	1,1
Сульфенамид	2,66	2,80	3,20	1,45

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 8

Композиция	Проба 17	Проба 18	Проба 19	Проба 20
Силаны +Si116	A1100	A1100	Si116	Si69
<u>Классические свойства резиновых изделий</u>				
Муни	60	90	42	50
<u>Реометр 150°C</u>				
Время задержки Т ₀ (мин)	7	4	7	8
Т ₉₉ , минуты	15	9	16	31
<u>Свойства вулканизированном состоянии</u>				
Жесткость по Шору А	64	65	65	63
MA100	2,05	2,14	2,15	1,65
MA300	2,04	2,48	1,97	1,54
MA300/MA100	1,00	1,16	0,92	0,93
Показатели измельчения по Скотту при				
23°C FR	23	24	17	26
23°C AR %	504	486	424	606
pH при 23°C	19,4	19,1	20,0	28,8
pH при 60°C	14,4	15,0	14,6	21,5
Динамические свойства при 23°C				
E' в МПа	3,41	4,38	3,54	3,98
tg del	0,094	0,110	0,091	0,147

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 9

Композиция	Проба 21	Проба 22	Проба 23	Проба 24	Проба 25	Проба 26	Проба 27	Проба 28
Натуральный каучук	100	100	70	70	100	100	70	70
1,4-цис полибутадиен	-	-	30	30	-	-	30	30
Двуокись кремния Hi-Sil 2000	40	40	40	40	27	27	27	27
Сажа N234	-	-	-	-	13	13	13	13
Силан Si69	-	5	-	5	-	3,5	-	3,5
Силан A1100	2,05	-	2,05	-	1,43	-	1,43	-
Силан Si116	3,20	-	3,2	-	2,24	-	2,24	-
Окись цинка	3	3	3	3	3	3	3	3
Стеариновая кислота	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	2	2	2	2	2	2	2	2
Сера	2,00	1,10	2,00	1,10	2,00	1,10	2,00	1,10
Сульфенамид	2,66	1,45	2,66	1,45	2,66	1,45	2,66	1,45

РУ 2214427 С2

РУ 2214427 С2

ТАБЛИЦА 10

Соединение	Проба 21	Проба 22	Проба 23	Проба 24	Проба 25	Проба 26	Проба 27	Проба 28
Классические свойства резиновых изделий								
Муни	жесткий	жесткий	84	63	71	59	74	57
<u>Реометр 150°C</u>								
Время задержки Т ₀ (мин)	4	10	6	11	5	6	5	7
T99, минуты	7	32	12	37	10	19	11	27
<u>Свойства в vulканизированном состоянии</u>								
Жесткость по Шору А	64	64	66	63	66	62	65	62
МА100	2,17	2,18	2,34	1,95	2,85	1,95	2,58	1,88
МА300	1,75	1,68	1,75	1,52	2,59	1,71	2,23	1,60
МА300/МА100	0,81	0,77	0,75	0,78	0,91	0,87	0,86	0,85
Показатели измельчения по Скотту при								
23°C FR	29	20	19	16	30	22	18	19
23°C AR %	620	513	560	560	564	540	470	580
РН при 23°C	20,7	25,0	17,4	26,1	16,0	25,5	15,0	25,0
РН при 60°C	16,5	18,5	13,4	20,5	12,3	18,9	11,3	19,1
Динамические свойства при 23°C								
E' в МПА	2,66	2,98	2,69	3,10	2,82	2,72	2,84	3,01
tg del	0,059	0,099	0,062	0,112	0,060	0,107	0,065	0,113
Аbrasивный износ ДИН	103	100	-	-	100	94	-	-

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2

ТАБЛИЦА 11

Композиция	Проба 5	Проба 21	Проба 25	Проба 29	Проба 30	Проба 31
Натуральный каучук	100	100	100	100	100	100
Двухокись кремния Ультрасил 360					60	20
Двухокись кремния Цеосил 1165МР	50					
Двухокись кремния Hi-Sil 2000		40	27			
Si69					1,8	0,6
Сажа N234				13		
Сажа N765					43	25
A1100	2,05	2,05	1,43			
Si116	3,2	3,2	2,24			
Оксись цинка	3	3	3	5	5	5
Стearиновая кислота	2,5	2,5	2,5	2	2	2
Антиоксидант	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Парафин	1	1	1	1	1	1
Сера	2	2	2	2,5	2,5	2,5
Сульфенамид	2,66	2,66	2,66	2,1	2,1	2,1
<u>Свойства в вулканизированном состоянии</u>						
Жесткость по Шору А	58	64	66	63	65	64
Показатели измельчения по Скотту при						
23°C FR	30	29	30	20	22	19
23°C AR %	623	620	564	482	507	410
Динамические свойства при 23°C						
E' в МПА	2,31	2,66	2,82	2,28	2,72	2,34
tg del	0,075	0,059	0,060	0,083	0,084	0,062

RU 2214427 C2

RU 2214427 C2